

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-045499

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51) Int. Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 06-178300 (71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 29.07.1994 (72)Inventor : YONEDA TETSUYA  
MITACHI TAKEHITO  
NISHIMURA NAOTO  
YAMADA KAZUO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high volume lithium secondary battery including a small number of manufacturing steps by forming a negative pole by means of a composite material in which an oxide is created on the particle surfaces mixing special graphite particles with compounds containing copper ions, and by means of a sticking material.

CONSTITUTION: The negative pole of a lithium secondary battery is created in the liquid by a material produced by chemically precipitating a copper oxide on all or a part of the surfaces of graphite particles capable of intercalation/deintercalation of lithium and then mixing a composite material composed by generating contact pairs of particles in a sticking material. The generation of a copper oxide by means of chemical reaction is performed by producing copper hydroxide by means of neutralizing reaction in salt solution containing copper ions mixed with graphite particles, depositing the copper hydroxide together with the graphite particles and performing dewatering processing. The diameter of the graphite particle composing the composite material shall be less than about 80 $\mu$ m and larger than the particle diameter of a single copper oxide to be generated. A weight ratio between the graphite and the copper oxide is preferably 98.5:1.5 to 55:45. A ratio between the composite material and the sticking material is preferably 99:1 to 70:30.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.1998

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration][Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45499

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平6-178300

(22) 出願日 平成6年(1994)7月29日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 米田 哲也

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 見立 武仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 西村 直人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

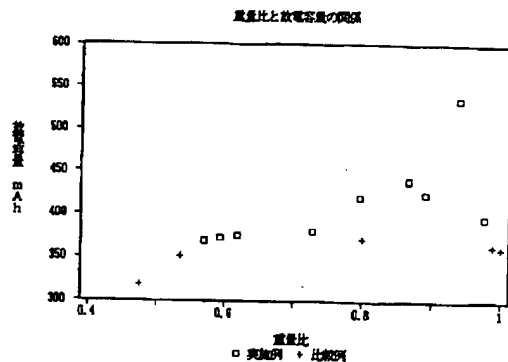
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量かつ電極製造における工程を少なくできる複合黒鉛負極、さらには転極防止容量の付与により高容量化した、高電圧のリチウム二次電池を提供する。

【構成】 リチウム二次電池の負極として、リチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛粒子と銅イオンを含む化合物とを混合後、化学反応によって黒鉛粒子の全部または一部の表面上に酸化銅を生成させることにより製造した酸化銅付着黒鉛複合体と、結着材とからなる電極を用いる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛粒子と銅イオンを含む化合物とを混合後、化学反応によって黒鉛粒子の全部または一部の表面上に酸化銅を生成させる方法により製造した酸化銅付着黒鉛複合体と、結着材とからなる負極を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 化学反応による酸化銅の生成は、黒鉛粒子と混合させた銅イオンを含む塩の溶液中における中和反応によって水酸化銅を生成し、黒鉛粒子と共に沈殿後、脱水処理する方法によることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記酸化銅付着黒鉛複合体を構成する黒鉛粒子の粒径が $80\mu\text{m}$ 以下で、かつ生成する酸化銅単独の粒径より大なることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記酸化銅付着黒鉛複合体で、黒鉛と接触させている酸化銅の比率が、黒鉛と酸化銅の重量比で $98.5:1.5\sim 55:45$ であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 負極を構成する酸化銅付着黒鉛複合体と結着材の比率が、重量比で $99:1\sim 70:30$ であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高容量の負極を有するリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器等の小型、省電力化に伴って、リチウム等アルカリ金属を利用した二次電池が注目されている。負極にリチウムなどアルカリ金属を単体で用いた場合、充放電の繰り返し、つまりアルカリ金属の溶解-析出過程により、金属の溶解-析出面にデンドライト（樹枝状結晶）が生成し、成長することによってセパレータを貫通し、正極と接続することにより電池内部の短絡を誘発するという問題があった。アルカリ金属のかわりにアルカリ金属合金を二次電池用の負極に用いると、アルカリ金属単体の時に比べ、デンドライトの発生が抑制され、充放電サイクル特性が向上することが判明した。しかし、アルカリ金属合金を使用しても、完全にデンドライトの生成がなくなるわけではなく、デンドライトの生成による電池内部の短絡が起こることもある。近年になって、負極にアルカリ金属やその合金のような金属の溶解-析出過程、あるいは溶解-析出-固体内拡散過程を利用するかわりに、アルカリ金属イオンの吸収-放出過程を利用した炭素や導電性高分子等の有機材料が開発された。これによりアルカリ金属やその合金を用いた場合に発生したデンドライトの生成が原理上起こらなくなり、電池内部の短絡の問題が激減するに至った。

【0003】 炭素を負極活物質に用いた場合、炭素の層

2

間に挿入されるリチウムの量は、炭素6原子に対してリチウム1原子、つまり $\text{C}_6\text{Li}$ が上限であり、そのときの炭素の単位重量当たりの容量は $372\text{mAh/g}$ となる。炭素は無定形炭素といわれるものから黒鉛まで幅広い構造をもち、また、炭素の六角網面の大きさ、並び方も出発原料、製造方法等により様々なものがある。従来負極活物質として用いられてきた炭素材料としては、例えば、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開昭63-213267号公報、特開平1-204361号公報、特開平2-82466号公報、特開平3-252053号公報、特開平3-285273号公報、特開平3-289068号公報などに開示されているものなどがあるが、これらの炭素類では上述の理論容量に達するものではなく、ある程度の大きい容量をもっているものであってもリチウムのデインターカレーション時の $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ 電位が直線的に上昇し、実際に電池系を構成した場合に使用できる電位範囲において十分な容量を示さないものがあり、電池を作成するにあたって負極容量として満足いく負極を作製することができない。また、負極を作成する場合、炭素材料の真密度も考慮する必要があり、電池系と言った限られた容積での高容量化を目指す場合、単位体積あたりの充填密度、つまり嵩密度が重要な因子となる。嵩密度を支配するのは炭素粒子の形状、大きさであり、特開昭62-90863の実施例中、特開平2-82466、特開平3-285273、特開平3-289068に示されるような繊維状炭素では、上述の理論容量に達するものではなく、電池を作成するにあたって満足いく負極容量をもった負極を作製することができない。また、特開昭63-24555に示されるような気相法による熱分解炭素は高い充放電安定性を示すが、この製法では厚膜の電極を作製することが難しく、高容量の電極を得ることは困難である。

【0004】 同様に、黒鉛材料を負極活物質に用いたものとして特開平4-112455、特開平4-115457、特開平4-115458、特開平4-237971、特開平5-28996等が開示されているが、上述の理論容量に達しておらず、電池を作成するにあたっての負極容量として満足いく負極を作製することができない。

【0005】 特開平3-216960、特開平4-39864ではそれぞれ、リチウムを吸蔵した多孔質カーボンと、その表面に孔部を塞がないよう形成したリチウムとの複合負極、および炭素質物の気孔内部に活物質であるアルカリ金属と合金を形成し得る金属を含浸させてなる担持体を形成し、これにアルカリ金属を担持させてなる負極が開示されている。また、特開平4-184863では集電性の向上のため、導電性の高い金属で被膜を形成した炭素材を焼結してなる炭素電極を有する非水電解質電池が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記に記載のごとく、種々の炭素材料、黒鉛材料を負極活物質に用いることによっても理論容量(372mAh/g)に達することがなく、電池を作成するにあたっての負極容量として満足のいく負極を作製することができない。

【0007】特開平3-216960のリチウムを吸蔵した多孔質カーボンと、その表面に孔部を塞がないように形成したリチウムとの複合負極、および特開平4-39864の炭素質物の気孔内部に活物質であるアルカリ金属と合金を形成し得る金属を含浸させてなる担持体を形成し、これにアルカリ金属を担持させてなる負極では、これらの電極の活物質はリチウム(アルカリ金属)であり、電極ではアルカリ化合物またはアルカリ金属が合成され、負極にアルカリ金属を用いた場合の不都合であったデンドライトの生成が完全になくなるわけではない、という問題がある。特開平4-184863の導電性の高い金属で被膜を形成した炭素材を焼結してなる炭素電極を有する非水電解質電池では、取り出せる電流はそれほど大きくなく、負極容量として満足のいく負極を作製することができないという問題がある。

【0008】また、特願平5-112835の黒鉛と酸化銅を混合した負極や、特願平5-136099の黒鉛に銅メッキを施し酸化することにより作製した黒鉛-酸化銅複合体を用いた負極等があるが、酸化銅を単に混合しただけの電極を用いると、混合した酸化銅の全てが反応に関与しているわけではなく、銅メッキを施した黒鉛を酸化処理した酸化銅複合黒鉛材料を用いる場合には、製造工程が煩雑化するという問題がある。

【0009】これらの問題点を鑑み、本発明はリチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛に酸化銅を接触存在させ、結着材と混合した電極を提供することにより、高容量かつ電極製造における工程を少なくできる複合黒鉛負極、さらには転極防止容量の付与により高容量化し、高電圧のリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明のリチウム二次電池が有する負極は、リチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛粒子の全部あるいは一部の表面上に重点的に化学的に酸化銅を生成(析出)させた後、液中で粒子の接触対を生成させる製造方法により製造した複合体を使用し、これと結着材を混合することにより作製される。この時、負極と負極集電体と一体となったものを作製することもできる。

【0011】本発明で使用される負極活物質の主成分としての黒鉛は、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔( $d_{002}$ )が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み(Lc)が10nm以

上、(110)面方向の結晶子厚み(La)が10nm以上である材料であり、これを用いることにより高容量の電極を得ることができる。容量および充放電電位に影響を及ぼす要因として、炭素の層状構造に関わる物性があげられる。炭素の層状構造に関わる物性には(002)面の面間隔( $d_{002}$ )、つまり層間距離と結晶子の大きさがある。結晶化度が高くなることによりリチウムのデインターカレーション時の電位がリチウムの電位に近くなるため、より高容量の炭素体電極を得ることが期待できるわけである。したがって、リチウム二次電池として組み上げる時に使用できる電池容量を考えに入れた場合、X線広角回折法による(002)面方向の結晶子厚み(Lc)においては、10nm以下のときは結晶性が悪いいため、リチウム二次電池として組み上げたときに使用できる電池容量が小さくなり実用的でない。また、(110)面方向の結晶子厚み(La)においては、10nm以下のときは結晶性が悪いいため、リチウム二次電池として組み上げたときに使用できる電池容量が小さくなり実用的でない。

【0012】本発明で使用される負極活物質の主成分としての黒鉛において、アルゴンレーザーラマンによる1580 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークに対する1360 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの強度比、つまりR値は0.4以下が好ましい。0.4より大きいと結晶化度が低くなり、リチウムのデインターカレーション時の電位がリチウムの電位に対してより高くなるため、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなり、実用的ではない。

【0013】また、用いることのできる黒鉛として、上記の物性条件を満たすものであればよく、例えば天然黒鉛、キッシュグラファイト、石油コークスまたは石炭ピッチコークス等の易黒鉛化性炭素から得られる人造黒鉛、あるいは膨張黒鉛などの黒鉛類が挙げられる。また黒鉛の粒子の形状としては、球状、鱗片状、繊維状あるいはそれらの粉砕物のいずれであってもよいが、球状、鱗片状、あるいはそれらの粉砕物が好ましい。

【0014】黒鉛を負極として作製する際に、黒鉛の粒径は80 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粒径は体積基準による粒度分布測定により求められた粒度分布において、ピークをもつ粒径(体積基準測定におけるモード径)として求められた値である。80 $\mu\text{m}$ より大きい粒径の黒鉛を用いた場合、電解液との接触面積が小さくなるため、粒子内のリチウムの拡散や、反応サイトの密度減少等の現象が発生し、大きい電流での充放電に問題が生じる。

【0015】黒鉛粒子の表面上で酸化銅と接触している複合体を製造する方法、つまり厳密に言うと、黒鉛粒子表面上の少なくとも一部で酸化銅が黒鉛粒子と接触するような酸化銅もしくは水酸化銅の生成方法としては、次のようなものがある。

## 【0016】① 共沈法

黒鉛粉末と銅塩類、例えば硫酸銅を混合し、水を加えて硫酸銅を溶解させ、そこに対銅イオンの存在量に対してモル比で2倍以上となるように過剰のアルカリ性化合物を水溶液もしくは固体に加え、室温(20℃)以上の温度、好ましくは60℃以上の温度で放置後、室温にてさらに放置し、その後吸引ろ過するという手法を用いる、銅塩類を出発物質とする。

## 【0017】② 蒸発(分解)法

酢酸銅等の高温で分解性の銅化合物を高減圧中に保って加熱蒸発もしくは分解を利用する。

## 【0018】③ 加熱分解法

揮発分解性の銅化合物を黒鉛に混合し、空気や酸素存在下等の酸化性雰囲気中で加熱して銅化合物を分解する。

【0019】このように種々の方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このうちコストおよび作業性の面から、①の共沈法が好ましい。一般に水酸化銅は酸化銅水和物のゲルであるといわれている。水酸化銅が一部生成した場合は後で脱水処理を施す。

【0020】上述の水酸化銅を生成させた後に脱水処理を施す方法として、酸化銅を生成させるのに有利な酸化性雰囲気で行う必要があるため、気体の酸化剤、例えば空気、酸素、オゾン等を用いて乾燥・脱水する方法、液体の酸化剤、例えば過酸化水素、溶存酸素を持つ水、オキソ酸(亜硝酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、塩素酸、次亜塩素酸など)の塩類等を用いて酸化しつつ脱水・水洗する方法、熱水下の酸化性雰囲気中で脱水する方法等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】前述の空気、酸素等のガスを用いた脱水処理では、黒鉛の燃焼温度以下の温度で処理を行うべきである。黒鉛の燃焼温度は、黒鉛の種類によっても異なるが、おおそ600℃以上である。したがって、600℃以下の温度で行うことが好ましい。また、600℃以下の空気、酸素を用いた酸化雰囲気下の脱水処理でも黒鉛の種類、酸化時間、酸素分圧、黒鉛と銅との比率等によって異なるが、黒鉛表面が酸化されカルボキシル基、ラクトン、水酸基、カルボニル基等の官能基が生成する。このことより400℃以下で脱水処理を行うほうがより好ましい。

【0022】酸化銅付着黒鉛複合体を構成している黒鉛と酸化銅との比率は、黒鉛の種類や粒径または酸化銅の付着形態などによって異なるが、黒鉛と酸化銅との重量比について98.5:1.5~55:45であることが好ましい。さらに98.5:1.5~72:28であるとより好ましい。酸化銅成分の重量の比率が98.5より小さいと付着した酸化銅の効果が顕著に現れなく、55:45より大きいと黒鉛の充放電時にリチウムイオンの反応サイトの減少等がおこり、リチウム二次電池として組み立てた時、その使用できる電池容量が小さくなり

実用的でない。

【0023】負極は上記に示された黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上で酸化銅と接触している複合体と結着材を混合して形成される。この結着材には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類等を用いることができるがこれに限定されるものではない。この混合比は、黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材との重量比で、99:1~70:30とすることができる。結着材が70:30より大きいと、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり放電容量が小さくなるため、実用的なリチウム二次電池が作製できない。また、結着材が99:1より小さいと電極としての形状を維持できない程度の結着能力しか有しなくなってしまう、活物質の脱落発生や、ひいては機械的強度の低下により電池の作製が困難になる。負極作製においては、結着性を高めるためにそれぞれの結着材の融点前後の温度で熱処理を行うことが好ましい。

【0024】酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と複合化処理される酸化銅の粒径は、ガラスフィルターの特性からくる製造工程の関係からおおよそ1μm以上であることが好ましく、かつ同時に存在する黒鉛の粒径以下の範囲にあることが好ましい。本願の酸化銅付着黒鉛複合体での黒鉛粒子と酸化銅粒子の接触状態は、混合状態にある黒鉛粒子の傍らで析出を開始した酸化銅粒子が炭素を取り込もうとしながら肥大するが、取り込みきらないうちに成長が止まるため、多くの黒鉛粒子が酸化銅粒子と接触したいわゆる双粒状粒子の形態を取る。酸化銅の粒径が同時に存在する黒鉛の粒径より大きい場合に不具合が生じる理由は、反応面積が粒径の増大に伴い減少し、電極反応の特性上、酸化銅としての効果が相対的に減少するため、同時に黒鉛との電極反応性の相対比較においても、酸化銅としての効果が相対的に減少するからである。また、黒鉛と酸化銅粒子との接着強度の点でも、比重の相対的に大きい酸化銅粒子が小さいほうが有利となり、粒径が黒鉛に比較して相対的に大きい場合、電極反応の繰り返し、つまり充放電による活物質としての酸化銅成分の電極面からの遊離の発生頻度が増加し、ひいては電極特性が低下する原因の一つとなる。一方、ガラスフィルターのポア径の小さいものを用いる等の他の分離方法と水洗方法を用い、ガラスフィルターの特性による粒径の下限規定がなくなった場合には、単に同時に存在する黒鉛の粒径以下の範囲となることは明らかである。

【0025】負極から集電を取るためには集電体が必要である。集電体としては、金属箔や金属メッシュ、三次元多孔体等がある。集電体に用いられる金属としては、充放電サイクルを重ねた際の機械的強度の点からリチウムと合金化しにくい金属がよい。特に鉄、ニッケル、コバルト、銅、チタン、バナジウム、クロム、マンガンの

単独、あるいはそれらの合金がよい。

【0026】イオン伝導体は、例えば有機電解液、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができる。この中でも有機電解液が好適に用いられる。有機電解液は溶媒と溶質とからなり、溶媒に電解質を溶解することによって電解液は調整される。有機電解液の溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられ、これらの1種あるいは2種以上の混合溶媒として使用される。また電解質としては過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、6フッ化砒素リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミニウム酸リチウム等のリチウム塩が挙げられ、これらの1種あるいは2種以上を混合して使用される。電解液を調整する際に使用する溶媒、電解質は上記に挙げたものに限定されるものではない。

【0027】この発明のリチウム二次電池における正極としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ や、この系列の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （ここでMはFe、Co、Niのいずれかであり、Nは遷移金属、4B族、あるいは5B族の金属を表す）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ および $\text{LiMn}_{2-x}\text{N}_x\text{O}_4$ （ここでNは遷移金属、4B族、あるいは5B族の金属を表す）等のリチウムを含有した酸化物を正極活物質として、これに導電材、結着材および場合によっては固体電解質等を混合して形成される。この混合比は、活物質100重量部に対して、導電材を5～50重量部、結着材を1～30重量部とすることができる。この導電材にはカーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等）などの炭素類や、グラファイト粉末、金属粉末等を用いることができるがこれに限定されるものではない。また、この結着材にはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類などを用いることができるがこれに限定されるものではない。導電材が5重量部より小さい、あるいは結着材が30重量部より大きいと、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり放電容量が小さくなるため実用的なりチウム二次電池が作製できない。導電材が50重量部より多い（混合する導電材の種類により重量部は変わる）と電極内に含まれる活物質量が減るため正極としての放電容量が小さくなる。結着材は、1重量部より小さいと結着能力がなくなってしまう

い、30重量部より大きいと、導電材の場合と同様に、電極内に含まれる活物質量が減り、さらに上記に記載のごとく、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり放電容量が小さくなるため実用的ではない。正極作製において、結着性を上げるためにそれぞれの結着材の融点前後の温度で熱処理を行うことが好ましい。

【0028】

【作用】本発明による負極は、リチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛粒子全部、あるいは一部分の表面上で酸化銅が接触している複合体と結着材とを混合した電極であり高容量である。これは、酸化銅が電気化学的に還元されたものに、可逆的に変化するリチウムと銅の複合酸化物が生成したためである。

【0029】また、酸化銅と黒鉛の複合化処理により、双粒状粒子の形態をとるため接触性が高く、粒子間の接触に伴う抵抗成分が減少し、それに伴って酸化銅の電極反応性が向上している。

【0030】黒鉛-酸化銅複合体の作製法を比較した場合、図1(a)のごとく、メッキ法では粉末湿式メッキ法を行うため粉末の炭素（黒鉛）の表面を前処理液で処理し、活性化させた上でメッキ液に浸漬し、活性化させた上で均一な被膜形成を行い後処理として水洗を行う、という工程が用いられるため手間がかかることは必須である。一方、本発明では図1(b)のごとく、単に混合の上、熱処理と水洗/酸化処理を行うだけであり、工数も減少し、装置の大きさ特に反応槽の大きさが小さくてすむというメリットがある。

【0031】したがって、本発明による負極を使用したリチウム二次電池は電極製造における工程を少なくでき、高容量化した優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0032】

【実施例】以下、この発明を実施例により、詳細に説明する。

【0033】なお、X線広角回折法による結晶子の大きさ(Lc、La)を測定する方法は公知の方法、例えば“炭素材料実験技術 1 p55～63 炭素材料学会編(科学技術社)”や特開昭61-111907に記載された方法によって行うことができる。また、結晶子の大きさを求める形状因子Kは0.9を用いた。また、粒径はレーザー回折式粒度分布計を用いて測定を行い、粒度分布においてピークをもつ粒径(体積基準測定におけるモード径)として求めた。

【0034】実施例1

・酸化銅付着黒鉛複合体の作製

負極活物質として用いる黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体の黒鉛粒子にマダガスカル産の天然黒鉛(鱗片状、粒径 $11\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は0.337nm、Lcは27nm、Laは17nm、

R値は0、比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ )を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0035】まず、上述の黒鉛粉末120重量部と硫酸銅5水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )97重量部(モル比で100:3.88)をピーカーに計り取りよく混合する。この中に水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )163重量部( $\text{Cu}^{2+}$ に対してモル比で10倍)を加えよくかき混ぜ、イオン交換水を1000ml加え攪拌し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が溶解後、90℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱する。蒸発に伴い適宜イオン交換水は補給する。その後、加熱を終了し12時間室温(約20℃)で放置後、ガラスセバレータろ紙(気孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ )にて吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで水洗し、得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥(乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施)し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅附着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は79.6:20.4であった。この酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅 $\text{CuO}$ に由来する回折線が観察された。

#### 【0036】・負極の作製

上述した方法で作製した酸化銅附着黒鉛複合体にノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン(乾燥後、酸化銅附着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は87:13である)のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、銅箔集電体上両面に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で真空中もしくは窒素ガス中熱処理し、室温まで冷却後プレスし、さらに水分除去のため200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は表面積 $8\text{ cm}^2$ 、電極の厚みが $74\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ )である。

#### 【0037】・負極の評価

銅集電体からリード線で集電を取り、評価用の電極とした。評価は3極法を用い、対極および参照極にリチウムを用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1混合溶媒に $1\text{ mol/l}$ の過塩素酸リチウムを溶解したものである。充放電試験は、 $0.1\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で初めに0Vまで充電を行い、続いて同じ電流で1.5Vまで放電を行った。2回目以降も同じ電位の範囲、電流密度で充放電を繰り返し、放電容量にて負極の評価を行った。

【0038】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $456\text{ mA h}$ 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $420\text{ mA h}$ であった。

#### 【0039】実施例2

黒鉛粒子として変性黒鉛(鱗片状、粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$

は $0.337\text{ nm}$ 、 $L_c$ は $17\text{ nm}$ 、 $L_a$ は $12\text{ nm}$ 、R値は0.1、比表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ )を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0040】まず、上述の黒鉛粉末120重量部と酢酸銅水和物( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )66.7重量部(モル比で100:3.33)をピーカーに計り取り、よく混合する。この中に水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )140重量部( $\text{Cu}^{2+}$ に対してモル比で10倍)を加えよくかき混ぜ、イオン交換水を2000ml加え攪拌し、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が溶解後、90℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱する。蒸発に伴い適宜イオン交換水は補給する。その後、加熱を終了し12時間室温(約20℃)で放置後、ガラスセバレータろ紙(気孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ )にて吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで水洗し、得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥(乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施)し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅附着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は82:18であった。この酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅 $\text{CuO}$ に由来する回折線が観察された。

【0041】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が $8\text{ cm}^2$ 、厚みは $71\text{ }\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ )である。

【0042】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0043】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $459\text{ mA h}$ 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $433\text{ mA h}$ であった。

#### 【0044】実施例3

黒鉛粒子として変性黒鉛(鱗片状、粒径 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.337\text{ nm}$ 、 $L_c$ は $22\text{ nm}$ 、 $L_a$ は $15\text{ nm}$ 、R値は0.1、比表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ )を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0045】まず、上述の黒鉛粉末120重量部と硫酸銅5水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )46.7重量部(モル比で100:1.87)をピーカーに計り取りよく混合する。この中に水酸化リチウム( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )157重量部( $\text{Cu}^{2+}$ に対してモル比で20倍)を加えよくかき混ぜ、イオン交換水を2000ml加え攪拌し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が溶解後、90℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱する。蒸発に伴い適宜イオン交換水は補給する。その後、加熱を終了し12時間室温(約20℃)で放置後、ガラスセバレータろ紙(気孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$ )にて吸引ろ過



し、ろ液が中性になるまで水洗し、得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥（乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施）し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅附着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。この酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0046】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm<sup>2</sup>、厚みは89μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0047】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0048】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり440mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり414mAhであった。

#### 【0049】実施例4

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径35μm、 $d_{002}$ は0.336nm、 $L_c$ は22nm、 $L_a$ は13nm、 $R$ 値は0、比表面積4m<sup>2</sup>/g）を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0050】まず、上述の黒鉛粉末120重量部と硫酸銅5水和物（CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O）58.4重量部（モル比で200:4.67）をビーカーに計り取りよく混合する。この中に水酸化リチウム（LiOH・H<sub>2</sub>O）98重量部（Cu<sup>2+</sup>に対してモル比で10倍）を加えよくかき混ぜ、イオン交換水を2000ml加え攪拌し、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>OおよびLiOH・H<sub>2</sub>Oが溶解後、90℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱する。蒸発に伴い適宜イオン交換水は補給する。その後、加熱を終了し12時間室温（約20℃）で放置後、ガラスセパレータろ紙（気孔径1μm）にて吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで水洗し、得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥（乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施）し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅附着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は86.6:13.4であった。この酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0051】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm<sup>2</sup>、厚みは130μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0052】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0053】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり400mA

h、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり385mAhであった。

#### 【0054】実施例5

黒鉛粒子として人造黒鉛（球状、粒径6μm、 $d_{002}$ は0.339nm、 $L_c$ は25nm、 $L_a$ は13nm、 $R$ 値は0.4、比表面積8m<sup>2</sup>/g）を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0055】まず、上述の黒鉛粉末120gと硫酸銅5水和物（CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O）19.7g（モル比で100:0.79）をビーカーに計り取りよく混合する。この中に特級28%アンモニア水（NH<sub>4</sub>OH）600ml（Cu<sup>2+</sup>に対してアンモニアのモル比で約10倍）を加えよくかき混ぜ、イオン交換水を1400ml加え攪拌し、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>Oが溶解後、70℃に保持したホットプレート上にて10時間加熱する。蒸発に伴い適宜イオン交換水は補給する。その後、加熱を終了し12時間室温（約20℃）で放置後、ガラスセパレータろ紙（気孔径1μm）にて吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで水洗し、得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥（乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施）し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅附着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は95:5であった。この酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0056】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm<sup>2</sup>、厚みは70μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0057】この負極を、電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートの2:1:2混合溶媒に1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた以外、実施例1に記載された方法で評価した。

【0058】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり421mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり395mAhであった。

#### 【0059】実施例6

黒鉛粒子として実施例5と同じ人造黒鉛（球状、粒径6μm、 $d_{002}$ は0.339nm、 $L_c$ は25nm、 $L_a$ は13nm、 $R$ 値は0.4、比表面積8m<sup>2</sup>/g）を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0060】まず、上述の黒鉛粉末120重量部と硫酸銅5水和物（CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O）19.7重量部（モル比で100:1）をビーカーに計り取りよく混合する。この中に尿素（NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>）95重量部（Cu<sup>2+</sup>に対してモル比で約10倍）を加えよくかき混ぜ、イ

オン交換水を2000ml加え攪拌し、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ が溶解後、90℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱する。蒸発に伴い適宜イオン交換水は補給する。その後、加熱を終了し12時間室温(約20℃)で放置後、ガラスセパレータろ紙(気孔径1μm)にて吸引ろ過し、ろ液が中性になるまで水洗し、得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥(乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施)し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は95:5であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅 $\text{CuO}$ に由来する回折線が観察された。

【0061】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm<sup>2</sup>、厚みは72μm(集電体の厚みが50μm)である。

【0062】この負極を、電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの2:1:2混合溶媒に1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた以外、実施例1に記載された方法で評価した。

【0063】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり424mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり396mAhであった。

【0064】比較例1

黒鉛粒子として実施例1で用いたマダガスカル産の天然黒鉛を用い、これに無電解銅メッキを施した。無電解銅メッキは次の方法で行った。

【0065】まず、黒鉛粉末をエチルアルコールに浸漬し、乾燥後感応化処理液(30g/lの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と20ml/lの濃塩酸の混合液)に浸漬し、さらに活性化処理液(0.4g/lの $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と3ml/lの濃塩酸の混合液)に浸漬することにより前処理を行った。次に、前処理を終えた黒鉛粉末を10g/lの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、50g/lの酒石酸ナトリウムカリウム、10g/lの水酸化ナトリウム、10ml/lの3%ホルマリンを溶解させた溶液を水酸化ナトリウムでpH12.0に調整した無電解銅メッキ浴中に加え、溶液をスターラーで攪拌しながら室温にて黒鉛粉末に銅メッキを行った。これを60℃で乾燥した。できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は83:17であった。この銅被覆黒鉛粉末を空气中250℃にて5時間酸化することによって酸化銅が付着した黒鉛複合体を得た。こうして得られた酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅に由来する回折線が観察された。さらに、この酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と酸化銅との重量比は79.6:20.4であった。

【0066】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは75μm(集電体の厚みが50μm)である。

【0067】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0068】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり458mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり421mAhであった。

【0069】比較例2

黒鉛粒子として実施例2で用いた変性黒鉛を使用し、0.06mol/lの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.3mol/lのEDTA、0.4mol/lのホルムアルデヒド、170mg/lの7-ヨード-8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸とを溶解させた溶液を水酸化ナトリウムでpH12.8に調整した無電解銅メッキ浴で75℃でメッキを行った以外は実施例1に記載された方法で実施し、できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は85:15であった。この銅被覆黒鉛粉末を空气中400℃にて30分間酸化処理し、酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。こうして得られた酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線および酸化第二銅に由来する回折線が観察され、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。さらに、この酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と酸化銅との重量比は82:18であった。

【0070】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは71μm(集電体の厚みが50μm)である。

【0071】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0072】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり462mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり435mAhであった。

【0073】比較例3

黒鉛粒子として実施例3で用いた変性黒鉛を使用し、15g/lの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、10g/lの炭酸水素ナトリウム、30g/lの酒石酸ナトリウムカリウム、20g/lの水酸化ナトリウム、100ml/lの3%ホルマリンとを溶解させた溶液を水酸化ナトリウムでpH11.5に調整した無電解銅メッキ浴を用いメッキを行った以外は実施例1に記載された方法で実施し、できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は91:9であった。この銅被覆黒鉛粉末を酸素中200℃にて24時間酸化処理し、酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。こうして得られた酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線

および酸化第二銅に由来する回折線が観察され、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。さらに、この酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。

【0074】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは88μm(集電体の厚みが50μm)である。

【0075】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0076】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり439mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり415mAhであった。

【0077】比較例4

黒鉛粒子として実施例4で用いた人造黒鉛を使用し、60g/lのCu・SO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O、15g/lのNiSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、45g/lの硫酸ヒドラジンとを溶解させた溶液と、180g/lの酒石酸ナトリウムカリウム、45g/lの水酸化ナトリウム、15g/lの炭酸ナトリウムとを溶解させた溶液を使用直前に混合した無電解銅メッキ浴を用いメッキを行った以外は実施例1に記載された方法で実施し、できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は89:11であった。この銅被覆黒鉛粉末を空气中350℃にて1時間酸化処理し、酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。こうして得られた酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線および酸化第二銅に由来する回折線が観察され、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。さらに、この酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と酸化銅との重量比は86.6:13.4であった。

【0078】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは132μm(集電体の厚みが50μm)である。

【0079】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0080】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり402mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集

電体の体積は除く)あたり388mAhであった。

【0081】比較例5

黒鉛粒子として実施例5で用いた人造黒鉛を使用し、前処理液としてMAC-100(奥野製薬工業株式会社製)およびMAC-200(奥野製薬工業株式会社製)を用い、MAC-500AとMAC-500Bの2液タイプの無電解銅メッキ浴(奥野製薬工業株式会社製)を用いた以外は比較例1に記載された方法でメッキを施し、できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は96:4であった。この銅被覆黒鉛粉末を溶存酸素を含んだ水中70℃にて15時間酸化処理し、酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。こうして得られた酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線および酸化第一銅、酸化第二銅に由来する回折線が観察され、黒鉛および酸化第一銅、酸化第二銅の混合物であることがわかった。さらに、この酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と酸化銅との重量比は95.2:4.8であった。

【0082】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは71μm(集電体の厚みが50μm)である。

【0083】この負極を、電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの2:1:2混合溶媒に1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた以外、実施例1に記載された方法で評価した。

【0084】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり425mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり398mAhであった。

【0085】実施例1~6と比較例1~5の結果を表1に示す。これらから酸化銅付着黒鉛複合体を含む負極を用いた場合、メッキによる場合と遜色ない高容量の放電容量が得られることが判明した。また、工程の簡便さを比較すると、図1に示すごとく本発明では実質2工程の省略が可能となり、作業性が向上することがわかる。

【0086】

【表1】

	2サイクル目の放電容量	10サイクル目の放電容量	炭素粒径
実施例1	456mAh/cm <sup>3</sup>	420mAh/cm <sup>3</sup>	11μm
実施例2	459mAh/cm <sup>3</sup>	433mAh/cm <sup>3</sup>	8μm
実施例3	440mAh/cm <sup>3</sup>	414mAh/cm <sup>3</sup>	17μm
実施例4	400mAh/cm <sup>3</sup>	385mAh/cm <sup>3</sup>	35μm
実施例5	428mAh/cm <sup>3</sup>	398mAh/cm <sup>3</sup>	6μm
実施例6	424mAh/cm <sup>3</sup>	396mAh/cm <sup>3</sup>	6μm
実施例7	370mAh/cm <sup>3</sup>	349mAh/cm <sup>3</sup>	77μm
比較例1	458mAh/cm <sup>3</sup>	421mAh/cm <sup>3</sup>	11μm
比較例2	462mAh/cm <sup>3</sup>	435mAh/cm <sup>3</sup>	8μm
比較例3	439mAh/cm <sup>3</sup>	415mAh/cm <sup>3</sup>	17μm
比較例4	402mAh/cm <sup>3</sup>	388mAh/cm <sup>3</sup>	35μm
比較例5	425mAh/cm <sup>3</sup>	398mAh/cm <sup>3</sup>	6μm
比較例6	358mAh/cm <sup>3</sup>	344mAh/cm <sup>3</sup>	11μm
比較例7	371mAh/cm <sup>3</sup>	335mAh/cm <sup>3</sup>	11μm
比較例8	176mAh/cm <sup>3</sup>	159mAh/cm <sup>3</sup>	6μm
比較例9	361mAh/cm <sup>3</sup>	337mAh/cm <sup>3</sup>	117μm

## 【0087】比較例6

実施例1で用いたマダガスカル産の天然黒鉛のみを用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは85μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0088】この負極を30mA/gの電流密度にした以外は実施例1に記載された方法で評価した。

【0089】その結果、2サイクル目の放電容量は電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり358mAh、10サイクル目の放電容量は電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり344mAhであった。

## 【0090】比較例7

主要負極活物質として実施例1で用いたマダガスカル産の天然黒鉛を用い、これと市販の試薬である酸化第二銅（粒径27μm）とを重量比80：20で乳鉢にて混合し、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、黒鉛と酸化第二銅と合わせたもの

と、ポリテトラフルオロエチレンとの重量比は87：13である）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを銅箔集電体上両面に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが138μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0091】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0092】その結果、2サイクル目の放電容量は電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり371mAh、10サイクル目の放電容量は電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり335mAhであった。

## 【0093】比較例8

炭素粒子として1000℃で炭化したメソカーボンマイクロビーンズ（球状、粒径6μm、d<sub>002</sub>は0.349nm、Lcは1.3nm、Laは計算不可能、R値は

1. 3、比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、前処理液としてMAC-100(奥野製業工業株式会社製)およびMAC-200(奥野製業工業株式会社製)を用い、MAC-500AとMAC-500Bの2液タイプの無電解銅メッキ浴(奥野製業工業株式会社製)を用い、メッキ浴を行った以外は実施例1に記載された方法で実施し、できた銅被覆炭素粉末の炭素と銅との重量比は81:19であった。この銅被覆炭素粉末をさらに実施例1に記載された方法で酸化し、酸化銅付着炭素複合体を作製した。こうして得られた酸化銅付着炭素複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、炭素に由来する回折線および酸化第二銅に由来する回折線が観察され、炭素および酸化第二銅であることがわかった。さらに、この酸化銅付着炭素複合体の炭素と酸化銅との重量比は77:3:22.7であった。

【0094】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は $8\text{cm}^2$ 、厚みは $68\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ )である。

【0095】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0096】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $176\text{mAh}$ 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $159\text{mAh}$ であった。

【0097】実施例1~6と比較例6~8の結果を表1に示す。これらから実施例に示した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体が黒鉛の酸化銅との複合体からなる負極である場合には、比較例に示した方法で作製した酸化銅付着複合体電極と何ら遜色の無い高容量の放電容量が得られることが判明した。また、黒鉛との複合体でない場合(比較例8)には容量は低いことがわかった。

【0098】実施例7

黒鉛粒子として人造黒鉛(鱗片状、粒径 $77\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.337\text{nm}$ 、 $L_c$ は $26\text{nm}$ 、 $L_a$ は $14\text{nm}$ 、 $R$ 値は $0.1$ 、比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、実施例1と同様の方法で同様の試薬を用い、配合比は変更し、酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。この時できた酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は84:3:15.7であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0099】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が $8\text{cm}^2$ 、厚みは $225\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ )である。

【0100】この負極を $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度にした以外は実施例1に記載された方法で評価した。

【0101】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $370\text{mAh}$

h、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $349\text{mAh}$ であった。

【0102】比較例9

黒鉛粒子として人造黒鉛(鱗片状、粒径 $117\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.337\text{nm}$ 、 $L_c$ は $25\text{nm}$ 、 $L_a$ は $17\text{nm}$ 、 $R$ 値は $0.1$ 、比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ )を用い、比較例5に記載された方法でメッキを実施し、できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は88:12であった。

【0103】この銅被覆黒鉛粉末を比較例1に記載された方法で酸化し、酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。こうして得られた酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線および酸化第二銅に由来する回折線が観察され、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。さらに、この酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と酸化銅との重量比は、85:4:14.6であった。

【0104】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が $8\text{cm}^2$ 、厚みは $305\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ )である。

【0105】この負極を $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度にした以外は実施例1に記載された方法で評価した。

【0106】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $361\text{mAh}$ 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積(集電体の体積は除く)あたり $337\text{mAh}$ であった。

【0107】実施例1~7と比較例9の結果を表1に示す。これから黒鉛の粒径は $80\mu\text{m}$ 以下のものがよいと判明した。

【0108】実施例8

黒鉛粒子としてマダガスカル産の天然黒鉛を用いた以外は実施例4に記載された方法かつ配合比で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。このときできた酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は86:6:13:4であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0109】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体にノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン(乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は77:23である)のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、銅箔集電体上両面に塗布した。これを $60^\circ\text{C}$ で乾燥、 $240^\circ\text{C}$ で真空中もしくは窒素ガス中熱処理し、室温まで冷却後プレスし、さらに水分除去のため $200^\circ\text{C}$ で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は表面積 $8\text{cm}^2$ 、電極の厚みが $83\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ )である。

【0110】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0111】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり386mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり358mAhであった。

#### 【0112】比較例10

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例8に記載された材料を用いた。

【0113】乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比を63:37にした以外は実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、電極の厚みは88μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0114】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0115】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり362mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり344mAhであった。

#### 【0116】実施例9

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例8に記載された材料を用いた。

【0117】乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比を97:3にした以外は\*

\*実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、電極の厚みは76μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0118】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0119】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり413mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり350mAhであった。

#### 【0120】比較例11

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例8に記載された材料を用いた。

【0121】乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比を99.5:0.5にした以外は実施例1に記載された方法で負極を作製したところ、集電体から剥離した。

【0122】実施例8、9と比較例10、11の結果を表2に示す。これと実施例1~7から、酸化銅付着黒鉛複合体と結着材との重量比は99:1~70:30が最適であることが判明した。

#### 【0123】

【表2】

	2サイクル目の放電容量	10サイクル目の放電容量	複合体：結着剤の重量比
実施例1	456mAh/cm <sup>2</sup>	420mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例2	459mAh/cm <sup>2</sup>	433mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例3	440mAh/cm <sup>2</sup>	414mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例4	400mAh/cm <sup>2</sup>	385mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例5	428mAh/cm <sup>2</sup>	398mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例6	424mAh/cm <sup>2</sup>	396mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例7	370mAh/cm <sup>2</sup>	349mAh/cm <sup>2</sup>	67:13
実施例8	386mAh/cm <sup>2</sup>	358mAh/cm <sup>2</sup>	77:23
実施例9	413mAh/cm <sup>2</sup>	350mAh/cm <sup>2</sup>	97:3
比較例10	362mAh/cm <sup>2</sup>	344mAh/cm <sup>2</sup>	63:37
比較例11	-(剥離)	-(剥離)	99.5:0.5

#### 【0124】実施例10

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径7μm、d<sub>002</sub>は0.336nm、L<sub>c</sub>は22nm、L<sub>a</sub>は13nm、R値は0.1、比表面積10m<sup>2</sup>/g）を用いた以外は実施例4に記載された方法かつ配合比で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。このときできた酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は86.6:13.4であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末

X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0125】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体に、あらかじめN、N-ジメチルホルムアミドにポリフッ化ビニリデンを溶解させたもの（N、N-ジメチルホルムアミドとポリフッ化ビニリデンの重量比は1.5:0.05である）に加え、ペースト状にした。この時、酸化銅付着黒鉛複合体とポリフッ化ビニリデンとの

乾燥後の重量比は、91:9であるように混合した。このペーストをステンレス箔集電体上両面に塗布した。これを65℃で乾燥、155℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のために160℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は表面積が8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが72μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0126】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0127】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり440mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり414mAhであった。

【0128】実施例11

黒鉛粒子として変性黒鉛（鱗片状、粒径7μm、d<sub>002</sub>は0.336nm、L<sub>c</sub>は22nm、L<sub>a</sub>は13nm、R値は0.1、比表面積10m<sup>2</sup>/g）を用いた。この黒鉛粉末と硫酸銅5水和物と水酸化リチウムをそれぞれ120重量部、9.3重量部、15.5重量部、イオン交換水は2000mlを使用した以外は実施例1に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。このときできた酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は97.6:2.4（黒鉛/（黒鉛+酸化銅）=0.976）であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0129】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは70μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0130】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0131】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり396mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり372mAhであった。

【0132】実施例12

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が93.8:6.2（黒鉛/（黒鉛+酸化銅）=0.938）となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0133】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは78μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0134】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0135】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり535mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集

電体の体積は除く）あたり499mAhであった。

【0136】実施例13

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が89:11（黒鉛/（黒鉛+酸化銅）=0.89）となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0137】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは76μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0138】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0139】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり424mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり410mAhであった。

【0140】実施例14

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が79.6:20.4（黒鉛/（黒鉛+酸化銅）=0.796）となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0141】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは80μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0142】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0143】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり420mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり403mAhであった。

【0144】実施例15

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が72.8:27.2（黒鉛/（黒鉛+酸化銅）=0.728）となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0145】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは79μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0146】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0147】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり380mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり366mAhであった。

【0148】実施例16

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が

59.3:40.7 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=0.593)となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0149】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは83μm (集電体の厚みが50μm)である。

【0150】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0151】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり372mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり355mAhであった。

#### 【0152】実施例17

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が61.9:38.1 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=0.619)となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0153】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは81μm (集電体の厚みが50μm)である。

【0154】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0155】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり375mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり347mAhであった。

#### 【0156】実施例18

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が57:43 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=0.57)となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0157】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは85μm (集電体の厚みが50μm)である。

【0158】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0159】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり369mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり344mAhであった。

#### 【0160】比較例12

変性黒鉛 (鱗片状、粒径7μm、d<sub>002</sub>は0.336nm、L<sub>c</sub>は22nm、L<sub>a</sub>は13nm、R値は0.1、比表面積10m<sup>2</sup>/g)のみ、つまり重量比が1 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=1)を用いて実施例1に記載され

た方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは77μm (集電体の厚みが50μm)である。

【0161】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0162】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり361mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり340mAhであった。

#### 10 【0163】比較例13

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が98.8:1.2 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=0.988)となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0164】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは72μm (集電体の厚みが50μm)である。

20 【0165】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0166】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり363mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり331mAhであった。

#### 【0167】比較例14

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が53.5:46.5 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=0.535)となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0168】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは87μm (集電体の厚みが50μm)である。

【0169】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0170】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり351mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積 (集電体の体積は除く) あたり314mAhであった。

#### 【0171】比較例15

酸化銅付着黒鉛複合体粉末の黒鉛と酸化銅との重量比が47.5:52.5 (黒鉛/(黒鉛+酸化銅))=0.475)となるように原料調合をした以外は実施例11に記載された材料と方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0172】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積は8cm<sup>2</sup>、厚みは86μm (集電体の厚みが5



0  $\mu\text{m}$ )である。

【0173】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0174】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり319mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり302mAhであった。

【0175】実施例10～18と比較例7、12～15の結果を表3に示す。これらについて、酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と複合化処理された酸化銅との重量比および\*

\*は混合物に対する重量比と、2サイクル目の電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたりの放電容量の関係を図2に示す。これより、黒鉛と複合化された酸化銅との重量比が98.5:1.5～55:45の範囲にあることが好ましく、98.5:1.5～72:28の範囲にあることが特に好ましいと判明した。さらに、単なる試薬等の混合では放電容量は相対的に小さくなりあまり特性はよくない。

【0176】

【表3】

	2サイクル目の放電容量	10サイクル目の放電容量	黒鉛：酸化銅の重量比
実施例10	440mAh/cm <sup>3</sup>	415mAh/cm <sup>3</sup>	86.6:13.4
実施例11	396mAh/cm <sup>3</sup>	372mAh/cm <sup>3</sup>	97.6:2.4
実施例12	535mAh/cm <sup>3</sup>	499mAh/cm <sup>3</sup>	93.8:6.2
実施例13	424mAh/cm <sup>3</sup>	410mAh/cm <sup>3</sup>	89:11
実施例14	420mAh/cm <sup>3</sup>	403mAh/cm <sup>3</sup>	79.6:20.4
実施例15	380mAh/cm <sup>3</sup>	366mAh/cm <sup>3</sup>	72.8:27.2
実施例16	372mAh/cm <sup>3</sup>	355mAh/cm <sup>3</sup>	59.3:40.7
実施例17	375mAh/cm <sup>3</sup>	347mAh/cm <sup>3</sup>	61.9:38.1
実施例18	369mAh/cm <sup>3</sup>	344mAh/cm <sup>3</sup>	57:43
比較例7	371mAh/cm <sup>3</sup>	335mAh/cm <sup>3</sup>	80:20
比較例12	361mAh/cm <sup>3</sup>	340mAh/cm <sup>3</sup>	100:0
比較例13	363mAh/cm <sup>3</sup>	331mAh/cm <sup>3</sup>	98.8:1.2
比較例14	351mAh/cm <sup>3</sup>	314mAh/cm <sup>3</sup>	63.5:46.5
比較例15	319mAh/cm <sup>3</sup>	302mAh/cm <sup>3</sup>	47.5:52.5

【0177】実施例19

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径7 $\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は0.336nm、 $L_c$ は22nm、 $L_a$ は13nm、 $R$ 値は0.1、比表面積10m<sup>2</sup>/g）を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0178】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を80℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱後に28時間室温（約20℃）で放置する点で、こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅Cu<sub>2</sub>Oに由来する回折線が観察された。

【0179】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合

体粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5 $\mu\text{m}$ と2.5 $\mu\text{m}$ であった。

【0180】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を、あらかじめN、N-ジメチルホルムアミドにポリフッ化ビニリデンを溶解させたもの（N、N-ジメチルホルムアミドとポリフッ化ビニリデンの重量比は、1.5:0.05である）に加え、ペースト状にした。この時、酸化銅付着黒鉛複合体とポリフッ化ビニリデンとの乾燥後の重量比が91:9であるように混合した。このペーストをステンレス箔集電体上、両面に塗布した。これを65℃で乾燥、155℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のため160℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが85 $\mu\text{m}$ （集電体の厚みが50 $\mu\text{m}$ ）である。

【0181】この負極を実施例1に記載された方法で評

価した。

【0182】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり451mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり427mAhであった。

#### 【0183】実施例20

黒鉛粒子として実施例19の人造黒鉛を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0184】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を80℃に保持した恒温槽中にて20時間加熱後に24時間室温（約20℃）で放置する点で、こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0185】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5μmと3μmであった。

【0186】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を用いて、実施例19と同様の方法で負極を作製した。この負極は、表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが86μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0187】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0188】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり448mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり426mAhであった。

#### 【0189】実施例21

黒鉛粒子として実施例19の人造黒鉛を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0190】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を直火にて10時間煮た後に24時間室温（約20℃）で放置する点で、こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0191】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5μmと1.8μmであった。

【0192】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を用いて、実施例19と同様の方法で負極を作製した。この負極は、表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが85μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0193】この負極を実施例1に記載された方法で評

価した。

【0194】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり453mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり421mAhであった。

#### 【0195】実施例22

黒鉛粒子として実施例19の人造黒鉛を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0196】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を120℃に保持した恒温槽中にて10時間加熱後に24時間室温（約20℃）で放置する点で、こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅の重量比は89:11であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0197】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5μmと1.5μmであった。

【0198】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を用いて、実施例19と同様の方法で負極を作製した。この負極は、表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが84μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0199】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0200】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり455mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり423mAhであった。

#### 【0201】実施例23

黒鉛粒子として実施例19の人造黒鉛を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0202】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を80℃に保持した恒温槽中にて20時間加熱後に40℃の恒温槽中で24時間静置する点で、こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0203】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5μmと3.9μmであった。

【0204】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を用いて、実施例19と同様の方法で負極を作製した。この負極は、表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが88μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0205】この負極を実施例1に記載された方法で評

価した。

【0206】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり445mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり418mAhであった。

【0207】実施例24

黒鉛粒子として実施例19の人造黒鉛を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0208】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を80℃に保持したホットプレート上にて20時間加熱後、直ちにガラスセパレータろ紙（気孔径1μm）にて吸引ろ過する点で、ろ紙の目を通過してろ液中に多量の茶褐色の微粒子が流出したが、ろ液が中性になるまで水洗した。この間、微粒子の流出は続いた。得られた酸化銅複合黒鉛複合体の固形物を真空乾燥（乾燥中の酸化の進行を防ぐため85℃で実施）し、粉碎を行う。こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は95:5であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。念のため、微粒子部分も乾燥固化し、粉末X線広角回折測定を行ったところ、酸化第二銅に由来する回折線が観察された。

【0209】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5μmと1.2μmであり、流出した微粒子を同様に測定すると0.3μmであった。

【0210】このように原料の仕込み量から考えられる酸化銅の生成量と掛け離れたものが得られることになり、複合化量の制御が困難となることがわかった。

【0211】しかしながら、上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を用いて、実施例19と同様の方法で負極（表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが71μm（集電体の厚みが50μm）である）を作製し、実施例1に記載された方法で評価した。

【0212】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり411mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集

電体の体積は除く）あたり396mAhで、酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比から予想される特性であった。

【0213】比較例16

黒鉛粒子として実施例19の人造黒鉛を用い、これに酸化銅複合化処理を施した。酸化銅複合化処理は次の方法で行った。

【0214】まず、上述の黒鉛粉末を実施例3に記載された材料と方法に沿って加工する。異なる点は、溶解物を80℃に保持した恒温槽中にて20時間加熱後に40℃の恒温槽中で120時間静置する点で、こうして作製した酸化銅付着黒鉛粉末の黒鉛と酸化銅との重量比は89:11であった。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅CuOに由来する回折線が観察された。

【0215】また、SEMによって酸化銅付着黒鉛複合粉末の黒鉛と酸化銅の粒径を測定したところ、平均粒径でそれぞれ7.5μmと9μmであった。

【0216】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体を用いて、実施例19と同様の方法で負極を作製した。この負極は、表面積8cm<sup>2</sup>、電極の厚みが90μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0217】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0218】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり408mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり395mAhであった。

【0219】実施例19～24と比較例16の結果を表4に示す。これによって、酸化銅付着黒鉛複合体の黒鉛と複合化処理される酸化銅の粒径が、ガラスフィルターの特性からくる製造工程の関係からおよそ1μm以上であることが好ましく、かつ同時に存在する黒鉛の粒径以下の範囲にあることが好ましいと判明した。しかし、他の分離方法と水洗方法を用い、ガラスフィルターの特性による粒径の下限規定がなくなった場合は単に、同時に存在する黒鉛の粒径以下の範囲となることは明らかである。

【0220】

【表4】

	2 サイクル目の放電容量	10 サイクル目の放電容量	黒鉛：酸化銅の粒径比
実施例19	451mAh/cm <sup>2</sup>	427mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:2.5
実施例20	448mAh/cm <sup>2</sup>	426mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:3.0
実施例21	453mAh/cm <sup>2</sup>	421mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:1.8
実施例22	455mAh/cm <sup>2</sup>	423mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:1.5
実施例23	445mAh/cm <sup>2</sup>	418mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:3.9
実施例24	411mAh/cm <sup>2</sup>	396mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:1.2
比較例16	408mAh/cm <sup>2</sup>	395mAh/cm <sup>2</sup>	7.5:9.0

## 【0221】実施例25

## ・負極の作製

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例8に記載された材料を用いた。

【0222】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体に、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は91:9である）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものをニッケル3次元多孔質集電体に塗布し、孔中にペーストを塗り込んだ。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、直径14.5mm、電極の厚みが0.41mmのベレットである。

## 【0223】・正極の作製

炭酸リチウムと炭酸コバルト、三酸化アンチモンをリチウム原子とコバルト原子、アンチモン原子の比で1:0.95:0.05になるようにそれぞれ秤量し、これを乳鉢で混合した後空気中900℃で20時間焼成し、その後乳鉢で粉碎することにより活物質の粉末を得た。この活物質は、 $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ の組成を有していた。このようにして得られた正極活物質をアセチレンブラックと混合し、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、正極活物質とアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、100:10:5である）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、チタンメッシュ集電体上に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを正極として用いた。この正極は、直径14.5mm、電極の厚みが0.93mmのベレットである。

## 【0224】・電池の組み立て

図2に示すように、あらかじめ内底面に正極集電体2が溶接によって取り付けられ、絶縁パッキン8が載置された正極缶1に正極3を圧着した。次に、この上に微多孔性ポリプロピレンのセパレータ7を載置し、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの2:1:3の混合溶媒に1mol/lの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液を含浸させる。一方、負極缶4の内面に、負極集電体5を溶接し、この負極集電体に負極6を圧着させる。次に、前記セパレータ7の上に前記負極6を重ね、正極缶1と負極缶4を絶縁パッキン8を介在させてかしめ、コイン型電池を作製する。

## 【0225】・電池の評価

作製したコイン型電池を充放電電流2mA、充電上限電圧4.2Vで4.2Vに達した後4.2Vの定電圧充電を行い、充電時間を12時間とした。放電の下限電圧を2.5Vとして容量を測定した。評価は電池の放電容量で行った。

【0226】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は19mAh、10サイクル目の放電容量は17mAhであった。

## 【0227】比較例17

マダガスカル産の天然黒鉛のみを用いて実施例25に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の大きさ、厚み共に同じである。正極および電池も実施例25に記載された方法で作製した。

【0228】この電池を実施例25に記載された方法で評価した。

【0229】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は14mAh、10サイクル目の放電容量は13mAhであった。

## 【0230】実施例26

## ・負極の作製

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例12に記載された材料を

用いた。

【0231】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体に、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は91：9である）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、ニッケル3次元多孔質集電体に塗布し、孔中にペーストを塗り込んだ。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、直径14.5mm、電極の厚みが0.37mmのペレットである。

#### 【0232】・正極の作製

炭酸リチウムと二酸化マンガンとを、リチウム原子とマンガン原子の比で1：1：2になるようにそれぞれ秤量し、これを乳鉢で混合した後、空气中900℃で3日間焼成し、その後乳鉢で粉砕することにより活物質 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粉末を得た。このようにして得られた正極活物質を導電材（アセチレンブラックと膨張黒鉛との重量比2：1の混合物）と混合し、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、正極活物質と導電材、ポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、100：10：5である）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、チタンメッシュ集電体上に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを正極として用いた。この正極は、直径14.5mm、電極の厚みが1.0mmのペレットである。

#### 【0233】・電池の組み立て

電解液にエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトン、\*30

\*ジエチルカーボネートとの3：1：3の混合溶媒に1mol/lの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをを用いた以外、実施例18に記載された方法でコイン型電池を作製した。

#### 【0234】・電池の評価

作製したコイン型電池を、充放電電流1mA、充電上限電圧4.2Vで4.2Vに達した後4.2Vの定電圧充電を行い、充電時間を24時間とした。放電の下限電圧を2.5Vとして容量を測定した。評価は電池の放電容量で行った。

【0235】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は20mAh、10サイクル目の放電容量は15mAhであった。

#### 【0236】比較例18

変性黒鉛（鱗片状、粒径7μm、 $d_{002}$ は0.336nm、 $L_c$ は22nm、 $L_a$ は13nm、 $R$ 値は0.1、比表面積10m<sup>2</sup>/g）のみを用いて実施例25に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の大きさ、厚み共に同じである。正極および電池も実施例25に記載された方法で作製した。

【0237】この電池を実施例26に記載された方法で評価した。

【0238】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は13mAh、10サイクル目の放電容量は12mAhであった。

【0239】実施例25、26と比較例17、18の結果を表5に示す。これより、酸化銅付着黒鉛複合体を含む負極を用いると、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能である。

#### 【0240】

【表5】

	2サイクル目の放電容量	10サイクル目の放電容量
実施例25	19mAh/cm <sup>2</sup>	17mAh/cm <sup>2</sup>
実施例26	20mAh/cm <sup>2</sup>	15mAh/cm <sup>2</sup>
比較例17	14mAh/cm <sup>2</sup>	13mAh/cm <sup>2</sup>
比較例18	13mAh/cm <sup>2</sup>	12mAh/cm <sup>2</sup>

#### 【0241】

【発明の効果】本発明による負極、つまりリチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛に酸化銅が付着した酸化銅付着黒鉛複合体と結着材とを混合した電極は大きい放電容量を示す。また、負極のより低い電位を用いることができることより、電池電圧の高いリチウム二次電池を提供することができる。したがって、本発明による負極を使用し、優れたリチウム二次電池を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】製造工程の比較を表す図である。

【図2】黒鉛と酸化銅の重量比と放電容量との関係を表す図である。

【図3】実施例25、26と比較例17、18で作製した電池の構造図である。

#### 【符号の説明】

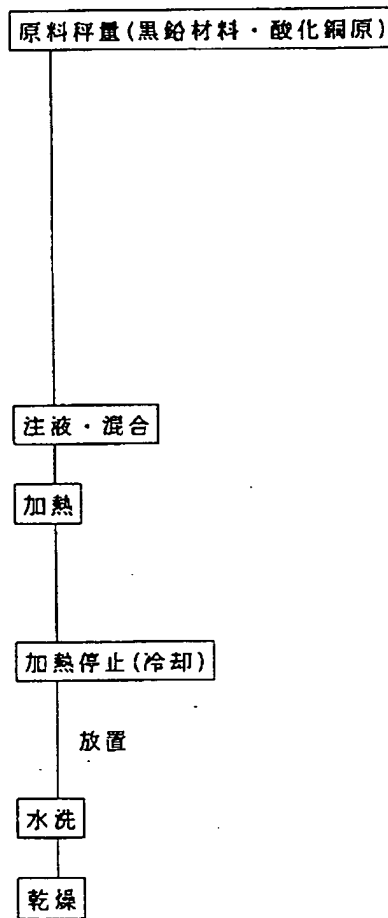
- 1 正極
- 2 正極集電体

- 3 正極
- 4 負極箔
- 5 負極集電体

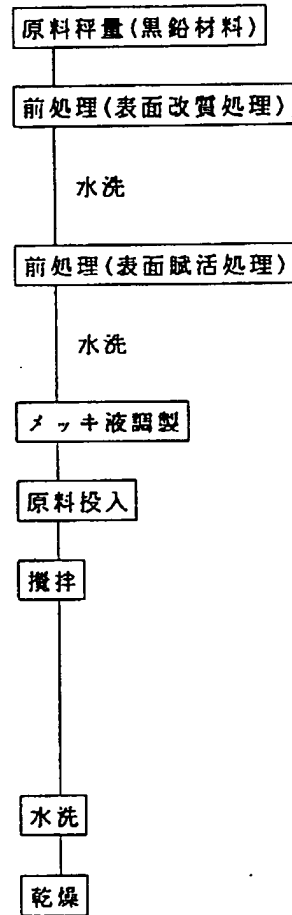
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 絶縁バッキン

【図1】

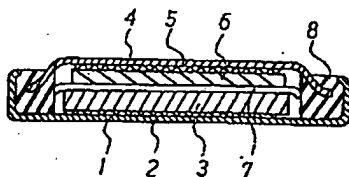
## 実施例の方法（例：共沈法）



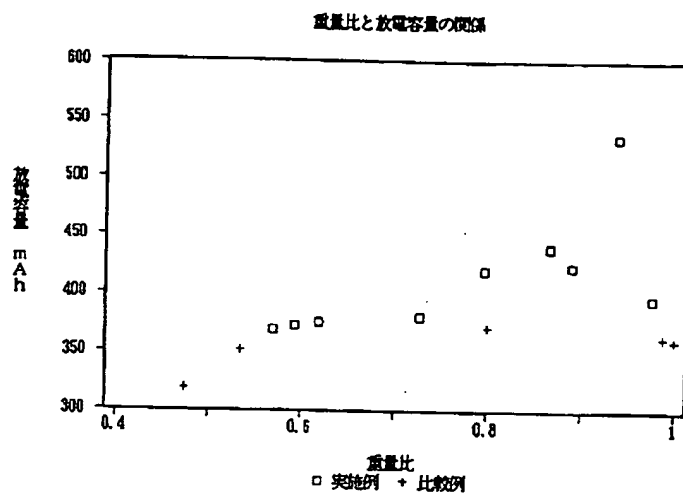
## 比較例の方法（例：メッキ法）



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 和夫  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内